

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-210494

(P2002-210494A)

(43)公開日 平成14年7月30日(2002.7.30)

(5) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	P I	ページ* (参考)
C 0 2 F 9/00	5 0 3	C 0 2 F 9/00	5 0 3 B 4 D 0 0 6
	5 0 2		5 0 2 G 4 D 0 1 1
			5 0 2 J 4 D 0 2 6
			5 0 2 N 4 D 0 3 7
			5 0 2 R 4 D 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-10433(P2001-10433)

(22) 出願日 平成13年1月18日(2001.1.18)

(71) 出願人 000001063

● 出口退税

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 發明者 林 一

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72) 发明者 小泉 英

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74) 代理人 100066911

知 道 嗎

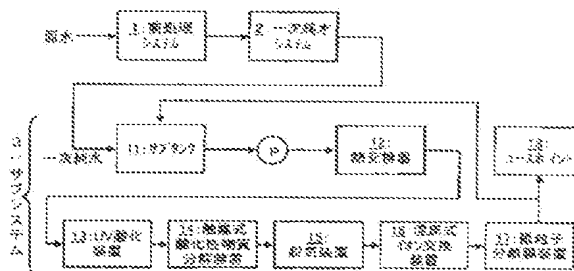
最終的に、

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(97) [1985]

【課題】 DO、TOC、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性物質濃度が善しく低い高純度超純水を製造する。

【解決手段】 185 nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置13と、触媒式酸化性物質分解装置14と、脱気装置15と、混床式イオン交換装置16と、微粒子分離装置17とを有し、この順に通水可能とした超純水製造装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 185nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置と、  
触媒式酸化性物質分解装置と、  
脱気装置と、  
混床式イオン交換装置と、  
微粒子分離膜装置とを有し、この順に通水可能とした超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は超純水製造装置に係り、特に溶存酸素(DO)、全有機態酸素(TOC)及び過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)等の酸化性物質濃度が極めて低い超純水を製造することができ、超純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体洗浄用水として用いられている超純水は、図3に示すように前処理システム1、一次純水システム2及びサブシステム3から構成される超純水製造装置で原水(工業用水、市水、井水等)を処理することにより製造されている。図3において、各システムの役割は次の通りである。

【0003】凝集、加圧浮上(沈殿)、濾過装置等よりなる前処理システム1では、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。逆浸透(RO)膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置(混床式、2床3塔式又は4床5塔式)を備える一次純水システム2では原水中のイオンや有機成分の除去を行う。なお、RO膜分離装置では、塩類除去のほかにイオン性、コロイド性のTOCを除去する。イオン交換装置では、塩類除去のほかにイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換されるTOC成分を除去する。脱気装置(真空脱気又は真空脱気)では溶存酸素の除去を行う。

【0004】熱交換器、低圧紫外線(UV)酸化装置、混床式イオン交換装置及び限外濾過(UF)膜分離装置を備えるサブシステム3では、水の純度をより一層高め超純水にする。なお、低圧UV酸化装置では、低圧UVランプより出される波長185nmの紫外線によりTOCを有機酸さらにはCO<sub>2</sub>まで分解する。分解された有機物及びCO<sub>2</sub>は後段のイオン交換樹脂で除去される。UF膜分離装置では、微粒子が除去されイオン交換樹脂の流出粒子も除去される。

【0005】特開平9-29251号公報には、このような超純水製造装置において、サブシステム3の混床式イオン交換装置とUF膜分離装置との間に膜式脱気装置を設けることにより、得られる超純水のDOを低減することが提案されている。この超純水製造装置であれば、UV酸化装置から混床式イオン交換装置を通ることにより発生したDOを膜式脱気装置で除去することにより、得られる超純水中のDOの値を低下させることができ

る。即ち、水中のTOCに対しUV酸化装置のUV照射量が過剰になるとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が発生し、生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が後段の混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と接触して分解され、酸素が生成し、これがDOを増加させる原因となっていることから、特開平9-29251号公報の超純水製造装置では、混床式イオン交換装置の後段に膜式脱気装置を設け、この膜式脱気装置でDOを除去する。

【0006】ところで、UV酸化装置で発生したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と接触すると分解されるが、その際、イオン交換樹脂を劣化させ、イオン交換樹脂の分解でイオン交換樹脂由来のTOCが生成し、得られる超純水の水質低下の原因となる。また、混床式イオン交換装置に通水後もなお残留するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は、混床式イオン交換装置の後段の膜式脱気装置の脱気膜を劣化させる。

【0007】そこで、このようなH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に起因する問題を解決するために、UV酸化装置と混床式イオン交換装置との間にアニオン交換樹脂を充填したアニオン交換塔や、炭素系吸着剤を充填した吸着塔を設け、UV酸化装置で生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を混床式イオン交換装置の前段で除去した後、混床式イオン交換装置に通水することも提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】アニオン交換塔や吸着塔を設けて混床式イオン交換装置の前段でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を除去することにより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に起因する混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂の劣化や膜式脱気装置の脱気膜の劣化の問題は解消されるが、従来の超純水製造装置では、TOCの発生に対しての十分な配慮がなされていないために、TOC濃度の低い超純水を得ることができないという問題があった。

【0009】即ち、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がアニオン交換樹脂と接触することにより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が分解除去されるが、これにより、アニオン交換樹脂の劣化による樹脂由来のTOCの溶出の問題がある。また、炭素系吸着剤でもTOC溶出の問題がある。また、アニオン交換樹脂や活性炭によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解では、分解により酸素が生成して後段の脱気装置の負荷を増加させる問題がある。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決し、DO、TOC、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性物質濃度が著しく低い高純度の超純水を製造することができる超純水製造装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の超純水製造装置は、185nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置と、触媒式酸化性物質分解装置と、脱気装置と、混床式イオン交換装置と、微粒子分離膜装置とを有し、この順に通水可能としたことを特徴とする。

【0012】酸化性物質を触媒で分解する触媒式酸化性

物質分解装置であれば、酸化性物質の分解効率が高く、しかも $H_2O_2$ 等の酸化性物質と接触することによる劣化及び $TOC$ 溶出の問題もない。さらに、触媒式酸化性物質分解装置の場合、 $H_2O_2$ を分解すると水が生成するが、酸素は殆ど生成せず、後段の脱気装置の負荷を増大させることがない。

【0013】また、この触媒を活性炭やイオン交換樹脂等の担体に担持して用いる場合でも、担体表面に触媒が担持され、 $H_2O_2$ は触媒表面で直ちに分解されるため、 $H_2O_2$ により担体が劣化して $TOC$ を溶出させることもない。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の超純水製造装置を詳細に説明する。

【0015】図1は本発明の超純水製造装置の実施の形態を示す系統図である。

【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水（通常の場合、 $TOC$ 濃度2ppb以下の純水）をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒分子分離膜装置17に順次に通水し、得られた超純水をコースポイント18に送る。

【0017】UV酸化装置13としては、通常、超純水製造装置に用いられる185nm付近の波長を有するUVを照射するUV酸化装置、例えば低圧水銀ランプを用いたUV酸化装置を用いることができる。このUV酸化装置13で、一次純水中の $TOC$ が有機酸、更には $CO_2$ の分解される。また、このUV酸化装置13では過剰に照射されたUVにより、水から $H_2O_2$ が発生する。

【0018】UV酸化装置の処理水は、次いで触媒式酸化性物質分解装置14に通水される。触媒式酸化性物質分解装置14の酸化性物質分解触媒としては、酸化還元触媒として知られる貴金属触媒、例えば、金属パラジウム、酸化パラジウム、水酸化パラジウム等のパラジウム（Pd）化合物又は白金（Pt）、なかでも還元作用の強力なパラジウム触媒を好適に使用することができる。このような貴金属触媒はそのままでも良く、二酸化チタン、アルミナ、活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂等の担体に担持させて用いても良い。触媒を担体に担持させる場合、触媒の担持量は通常担体に対する触媒の担持重量で0.1～1重量%とすることが好ましい。

【0019】担体としては、 $TOC$ 溶出の恐れが全くない二酸化チタン、アルミナ、ゼオライトが好ましいが、活性炭やイオン交換樹脂を担体として使用した場合でも、担体表面に触媒が担持され、 $H_2O_2$ と接触しても触媒表面で直ちに $H_2O_2$ が分解されるため、 $H_2O_2$ が担体を劣化させることは殆どない。

【0020】なお、アニオン交換樹脂にパラジウムを担

持させるにはアニオン交換樹脂をカラムに充填し、次いで塩化パラジウムの酸性溶液を通水すればよい。金属パラジウムとして担持させるのであれば、さらにホルマリンなどを加えて還元すればよい。

【0021】触媒の形状は、粉末状・粒状、ペレット状など何れの形状でも利用できる。粉末状のものを使用する場合には、反応槽を設けてこの反応槽に適量添加すれば良い。また、粒状又はペレット状のものはカラム等に充填し、UV酸化装置13の処理水を連続的に通水して処理することができ、有利である。ただし、粉末状のものでも、流動床を形成することによって連続処理に使用することができる。

【0022】この触媒式酸化性物質分解装置14により、 $TOC$ の溶出の問題を生じることなく、UV酸化装置13で発生した $H_2O_2$ 、その他の酸化性物質が触媒により効率的に分解除去される。そして、 $H_2O_2$ の分解により、水は生成するが、アニオン交換樹脂や活性炭のように酸素を生成させることは殆どなく、 $DO$ 増加の原因とならない。

【0023】酸化性物質14の処理水は、次いで脱気装置15に通水される。脱気装置15としては、従来の一次純水システム2に用いられるような真空脱気装置、窒素脱気装置や特開平9-29251号公報に記載されるような膜式脱気装置を用いることができる。

【0024】膜式脱気装置としては、脱気膜の一方の側に水を流し、他方の側を真空ポンプで排気し、溶存酸素を膜を透過させて真空側に移行させて除去するようにしたものを用いられる。なお、この膜の真空側には若干の水分が脱気膜を透過して出てくるので、この真空側に窒素等のガスを流し、水分を除去して膜性能の低下を防止するのが好ましい。 $N_2$ 流量は一定でも良く、変動させても良い。

【0025】脱気膜は、酸素、窒素、蒸気等のガスは通過するが水は透過しない膜であれば良く、例えば、シリコンゴム系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系等がある。この脱気膜としては市販の各種のものを用いることができる。

【0026】この膜式脱気装置の真空度は40～70 Torr、 $N_2$ 等のガスの真空側流量は水流量の5～25%とするのが好ましい。なお、この運転条件は、膜性能により任意に設定できるが、通常上記のような範囲が好ましい。真空度が過度に低いと脱気効率が低下し、逆に過度に大きいと膜を通して水も透過側に出てきて効率が悪くなる。 $N_2$ 流量は過度に少ないと水分除去が十分でなく脱気効率が低下し、大きすぎると真空度が上がらず脱気効率が低下する。

【0027】この脱気装置15により、水中の $DO$ や $CO_2$ が効率的に除去される。

【0028】脱気装置15の処理水は次いで混床式イオン交換装置16に通水される。混床式イオン交換装置1

6としては、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とをイオン価荷に応じて混合充填した非再生型混床式イオン交換装置を用いるのが好ましく、この混床式イオン交換装置16により、水中のカチオン及びアニオンが除去され、水の純度が高められる。

【0029】混床式イオン交換装置16の処理水は次いで微粒子分離膜装置17に通水される。微粒子分離膜装置17としては、通常の超純水製造装置に用いられるUF膜分離装置等を用いることができ、この微粒子分離膜装置17で水中の微粒子、例えば混床式イオン交換装置16からのイオン交換樹脂の流出微粒子等が除去され、これにより、 $\text{TOC}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{DO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、イオン性物質及び微粒子が高度に除去された高純度の超純水が得られる。

【0030】図1の構成は本発明の超純水製造装置の一例であり、本発明の超純水製造装置は、従来の装置と同様に前処理システム、一次純水システム、サブシステムから構成され、その一連の構成単位装置のうちのサブシステムにおいて、UV酸化装置、触媒式酸化性物質分解装置、脱気装置、混床式イオン交換装置及び微粒子分離膜装置をこの順で備えている限り、各種の機器を組み合わせることができる。例えば、混床式イオン交換装置の後にRO膜分離装置を設置しても良い。また、原水をpH4.5以下の酸性下、かつ、酸化剤存在下で加熱分解処理して原水中の尿素及び他の $\text{TOC}$ 成分を分解した後、脱イオン処理する装置を組み込むこともできる。UV酸化装置や混床式イオン交換装置、脱気装置等は多段に設置されても良い。また、前処理システム1や一次純水システム2についても、図3に示すものに限定されるものではなく、他の様々な装置の組み合わせを採用し得る。

【0031】

【実施例】以下に比較例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0032】実施例1

水道水（野木町水）を原水として、図1の装置により超\*

\*純水を製造した。

【0033】まず、原水を活性炭塔、UF膜分離装置、2段RO膜分離装置、膜式脱気装置及び混床式イオン交換装置に順次通水して一次純水を得、この一次純水を $6\text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で図1に示すサブシステム3に通水して超純水を製造した。サブシステム3に用いた各装置の仕様は次の通りである。

UV酸化装置（日本フオトサイエンス社製低圧UV酸化装置（波長185nm付近、 $0.32\text{ kW}\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ ））

触媒式酸化性物質分解装置（二酸化チタンを担体としたパラジウム触媒充填塔）

脱気装置（ヘキスト社製Liqui-Celを充填した膜式脱気装置）

混床式イオン交換装置（非再生型混床式イオン交換装置）

微粒子分離膜装置（栗田工業（株）製UF膜分離装置「KU-1510」）

【0034】なお、触媒式酸化性物質分解装置の通水SVは $800\text{ hr}^{-1}$ とし、膜脱気装置の真空度は $50\text{ Torr}$ 、 $\text{N}_2$ 流量は $0.9\text{ Nm}^3/\text{hr}$ とした。また、混床式イオン交換装置の通水SVは $80\text{ hr}^{-1}$ とした。

【0035】この処理において、UV酸化装置の入口水及び出口水と得られた超純水（UF膜分離装置の出口水）の水質は表1に示す通りであった。

【0036】比較例1

実施例1において図2に示す如く、触媒式酸化性物質分解装置14の代りにアニオン交換塔19を設け、UV酸化装置13の出口水をアニオン交換塔19にSV $50\text{ hr}^{-1}$ で通水した後、脱気装置15、混床式イオン交換装置16、微粒子分離膜装置17に順次通水したこと以外は同様に処理を行ったところ、得られた超純水の水質は表1に示す通りであった。

【0037】

【表1】

	UV酸化装置		超純水の水質	
	入口水	出口水	実施例1	比較例1
TOC ( $\mu\text{g/L}$ )	4.2	1.2	0.28	0.83
DO ( $\mu\text{g/L}$ )	1.8	1.2	0.5	0.9
$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.0	39	2.5	2.4

【0038】表1より次のことが明らかである。

【0039】即ち、比較例1では、UV酸化装置13の処理水をアニオン交換塔19に通水して $\text{H}_2\text{O}_2$ を分解除去し、次いで脱気装置15で脱気処理するため、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及びDOを低減することができるが、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性物質とアニオン交換樹脂との反応で樹脂から溶出する $\text{TOC}$ のために、得られる超純水の $\text{TOC}$ は十分低

減できない。

【0040】これに対して、実施例1では、触媒式酸化性物質分解装置14で $\text{H}_2\text{O}_2$ 等の酸化性物質を除去し、この酸化性物質の除去に当たり $\text{TOC}$ の溶出の問題がないため、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、DO、 $\text{TOC}$ がいずれも極低濃度まで低減された超純水を得ることができる。特に、 $\text{TOC}$ は比較例1に比べ等しく低減されており、また、

触媒式酸化性物質分解装置で酸素の生成が殆どないため、DOも比較例1に比べ一層低減されている。

【0041】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の超純水製造装置によれば、DO、TOC、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化性物質濃度が著して低い高純度超純水を製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超純水製造装置の実施の形態を示す系統図である。

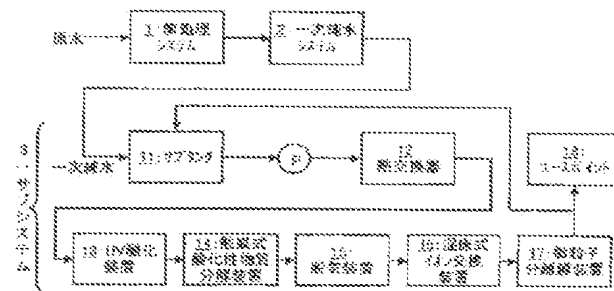
【図2】比較例1の超純水製造装置を示す系統図である。

【図3】従来の超純水製造装置を示す系統図である。

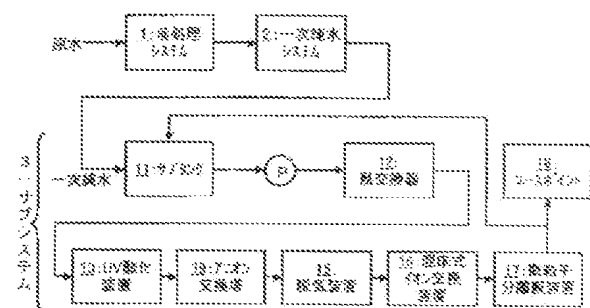
\*【符号の説明】

- 1 前処理システム
- 2 一次純水システム
- 3 サブシステム
- 11 サブタンク
- 12 熱交換器
- 13 UV酸化装置
- 14 触媒式酸化性物質分解装置
- 15 脱気装置
- 16 混床式イオン交換装置
- 17 微粒子分離膜装置
- 18 ユースポイント
- 19 アニオン交換塔

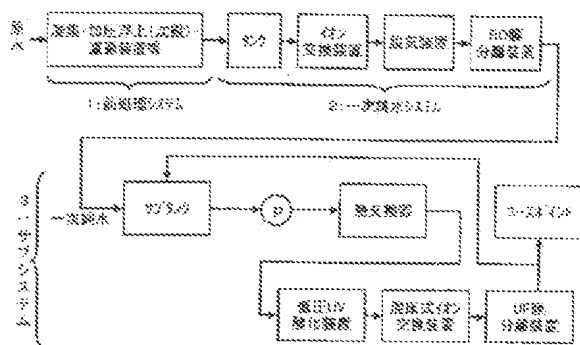
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年1月24日(2001.1.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水(通常の場合、TOC濃度2ppb以上の純水)をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒子分離膜装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント18に送る。

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月25日(2001.1.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水（通常の場合、TOC濃度2ppb以上の純水）をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒子分離膜装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント18に送る。

\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.		識別記号		F 1		キーワード (参考)	
C 02 F	9/00	S 02		C 02 F	9/00	S 02 Z	
		S 04				S 04 B	
						S 04 E	
B 01 D	19/00			B 01 D	19/00	H	
C 02 F	1/20			C 02 F	1/20	A	
	1/32				1/32		
	1/42				1/42	A	
	1/44				1/44	J	
	1/72	I 01			1/72	I 01	

F ターム (参考) 40006 CA06 CA41 KA01 KB04 KB11  
 KB12 KB17 MC22 MC30 MC53  
 MC65 PB06 PB62 PB63 PB65  
 PC02  
 40011 AA17  
 40025 AA04 BA08 BA13 BA22 BB04  
 DA01 DA03 DA04 DA10  
 40037 AA03 BA18 BA23 CA01 CA03  
 CA11 CA15  
 40050 AA05 BC09 BD06 CA03 CA06  
 CA08 CA09

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-210494

(43)Date of publication of application : 30.07.2002

(51)Int.Cl. C02F 9/00  
 B01D 19/00  
 C02F 1/20  
 C02F 1/32  
 C02F 1/42  
 C02F 1/44  
 C02F 1/72

(21)Application number : 2001-010433

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

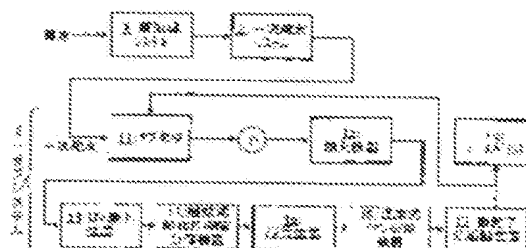
(22)Date of filing : 18.01.2001 (72)Inventor : HAYASHI KAZUKI  
 KOIZUMI MOTOMU

## (54) DEVICE FOR MANUFACTURING EXTRAPURE WATER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture high purity extra-pure water in which concentrations of oxidants such as DO, TOC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are remarkably low.

SOLUTION: This device for manufacturing extra-pure water has a UV ray oxidation device 13 for radiating UV rays having wavelength near 185 nm, an oxidant catalytically decomposing device 14, a degassing device 15, a mixed bed type ion exchange equipment 16 and a fine particle separating membrane device 17 and water can be passed therethrough in this order.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ultrapure water equipments whose water flow have the ultraviolet ray oxidation equipment which irradiates the ultraviolet rays which have the wavelength near 185nm, a catalyst type oxidizing substance cracking unit, a deaerator, a mixed bed type ion exchange unit, and particle demarcation membrane equipment, and was enabled at this order.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1 This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2 \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3 In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ultrapure water equipments which can be poured on ultrapure water equipments, especially can manufacture ultrapure water with very low oxidizing substance concentration, such as dissolved oxygen (DO), all organic state oxygen (TOC), and a hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the ultrapure water used as semi-conductor rinse water is manufactured by processing raw water (industrial water, a city water, well water, etc.) with the ultrapure water equipments which consist of a pretreatment system 1, a primary-pure-water system 2, and a subsystem 3 as shown in drawing 3. In drawing 3, the role of each system is as follows.

[0003] In the pretreatment system 1 which consists of condensation, pressurization surfacing (precipitate), a filter, etc., removal of the suspended solid in raw water or a colloid substance is performed. In the primary-pure-water system 2 equipped with a reverse osmosis (RO) membrane separation device, a deaerator, and an ion exchange unit (2 floor 3 column a type or 4 floor 5 column a mixed bed type, type), the ion in raw water and removal of an organic component are performed. In addition, in RO membrane separation device, TOC of ionicity and colloid nature other than salts removal is removed. In an ion exchange unit, the ion exchange resin other than salts removal removes adsorption or the TOC component by which the ion exchange is carried out. Dissolved oxygen is removed in a deaerator (nitrogen degassing or vacuum deairing).

[0004] In the subsystem 3 equipped with a heat exchanger, a low voltage ultraviolet-rays (UV) oxidation system, a mixed bed type ion exchange equipment, and an ultrafiltration (UF) membrane separation device, the purity of water is raised further and it is made ultrapure water. In addition, in a low voltage UV oxidation system, ultraviolet rays with a wavelength of 185nm taken out from a low voltage UV lamp decompose TOC into an organic-acid pan to CO<sub>2</sub>. The organic substance and CO<sub>2</sub> which were decomposed are removed by latter ion exchange resin. In UF membrane separation device, a minute particle is removed and the outflow particle of ion exchange resin is also removed.

[0005] In such ultrapure water equipments, reducing DO of the ultrapure water obtained is proposed by JP.9-29251.A by forming a film type deaerator between the mixed bed type ion exchange unit of a subsystem 3, and UF membrane separation device. If it is these ultrapure water equipments, the value of DO in the ultrapure water obtained can be reduced by removing DO generated by passing along a mixed bed type ion exchange unit from UV oxidation system with a film type deaerator. That is, if the amount of UV irradiation of UV oxidation system becomes superfluous to underwater TOC, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> which H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generated and generated will contact the ion exchange resin of a latter mixed bed type ion exchange unit, and they will be decomposed, oxygen generates, since it is the cause to which this makes DO increase, in the ultrapure water equipments of JP.9-29251.A, a film type deaerator is formed in the latter part of a mixed bed type ion exchange unit, and this film type deaerator removes DO.

[0006] By the way, although it will be decomposed if H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generated with UV oxidation system contact the ion exchange resin of a mixed bed type ion exchange unit, in that case, ion exchange resin is degraded, and TOC of the ion-exchange-resin origin generates by disassembly of ion exchange resin, and it becomes the cause of a water quality fall of the ultrapure water obtained. Moreover, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> which remain in addition even after letting water flow to a mixed bed type ion exchange unit degrade the degassing film of the film type deaerator of the latter part of a mixed bed type ion exchange unit.

[0007] Then, in order to solve the problem resulting from such H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the anion exchange tower filled up with the anion exchange resin and the adsorption tower filled up with the carbon system adsorbent are prepared between UV oxidation system and a mixed bed type ion exchange unit, and after removing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generated with UV oxidation system in the preceding paragraph of a mixed bed type ion exchange unit, letting water flow to a mixed bed type ion exchange unit is also proposed.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the problem of degradation of the ion exchange resin of a mixed bed type ion exchange unit or degradation of the degassing film of a film type deaerator which originates in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by preparing an anion exchange tower and an adsorption tower and removing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the preceding paragraph of a mixed bed type ion exchange unit was solved, since sufficient consideration to generating of TOC was not made, with the conventional ultrapure water equipments, there was a problem that ultrapure water with low TOC concentration could not be obtained.

[0009] That is, although decomposition removal of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is carried out when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contact an anion exchange resin, thereby, there is a problem of the elution of TOC of the resin origin by degradation of an anion exchange resin. Moreover, a carbon system adsorbent also has the problem of TOC elution. Moreover, in the 2OH<sub>2</sub> decomposition by the anion exchange resin or activated carbon, there is a problem to which oxygen generates by decomposition and the load of a latter deaerator is made to increase.

[0010] This invention solves the above-mentioned conventional trouble, and the oxidizing substance concentration of DO, TOC, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> grade aims at offering the ultrapure water equipments which can manufacture the remarkable ultrapure water of a low high grade.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The ultrapure water equipments of this invention have the ultraviolet ray oxidation equipment which irradiates the ultraviolet rays which have the wavelength near 185nm, a catalyst type oxidizing substance cracking unit, a deaerator, a mixed bed type ion exchange unit, and particle demarcation membrane equipment, and are characterized by making water flow possible at this order.

[0012] If it is the catalyst type oxidizing substance cracking unit which disassembles an oxidizing substance with a catalyst, the decomposition effectiveness of an oxidizing substance will be high and there will also be no problem of degradation by moreover contacting the oxidizing substance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> grade and TOC elution. Furthermore, in the case of a catalyst type oxidizing substance cracking unit, if H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are decomposed, water will generate, but oxygen is hardly generated and does not increase the load of a latter deaerator.

[0013] Moreover, even when supporting and using this catalyst for support, such as activated carbon and ion exchange resin, a catalyst is supported by the carrier surface, since it is immediately decomposed on a catalyst front face, support deteriorates by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do not carry out elution of the TOC.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the ultrapure water equipments of this invention are explained to a detail with reference to a drawing.

[0015] Drawing 1 is the schematic diagram showing the gestalt of operation of the ultrapure water equipments of this invention.

[0016] In these ultrapure water equipments, it lets flow the primary pure water (in the case of usual pure water of 2 or less ppb of TOC concentration) obtained from various head end processes one by one to the subtank 11, Pump P, a heat exchanger 12, the UV oxidation system 13, the catalyst type oxidizing substance cracking unit 14, a deaerator 15, the mixed bed type ion exchange unit 16, and particle demarcation membrane equipment 17, and the obtained ultrapure water is sent to the point of use 18.

[0017] UV oxidation system which irradiates UV which usually has the wavelength near [ which is used for ultrapure water equipments ] 185nm as a UV oxidation system 13, for example, UV oxidation system using a low-pressure mercury lamp, can be used. Primary pure underwater TOC is decomposed into an organic acid and also CO<sub>2</sub> by this UV oxidation system 13. Moreover, in this UV oxidation system 13, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> occur from water by UV irradiated superfluously.

[0018] Subsequently to the catalyst type oxidizing substance cracking unit 14, it lets the treated water of UV oxidation system flow. As an oxidizing substance decomposition catalyst of the catalyst type oxidizing substance cracking unit 14, palladium (Pd) compounds, such as the precious metal catalyst known as an oxidation reduction catalyst, for example, metal palladium, oxidation palladium, and hydroxylation palladium, or platinum (Pt), and a palladium catalyst with a reduction operation powerful especially can be used suitably. Such a precious metal catalyst remains as it is, may be used, and support, such as a titanium dioxide, an alumina, activated carbon, a zeolite, and ion exchange resin, may be made to support it, and it may be used. When making support support a catalyst, as for the amount of support of a catalyst, it is desirable to usually consider as 0.1 ~ 10 % of the weight by the support weight of the catalyst over support.

[0019] Although a titanium dioxide without fear of TOC elution, an alumina, and a zeolite are desirable as support, since H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are immediately decomposed on a catalyst front face even if a catalyst is supported by the carrier surface and it contacts H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> even when activated carbon and ion exchange resin are used as support, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hardly degrade support.

[0020] In addition, what is necessary is to fill up a column with an anion exchange resin making an anion exchange resin support palladium, and just to let the acidic solution of a palladium chloride flow subsequently. What is necessary is to add formalin etc. further and just to return, if it is made to support as metal palladium.

[0021] The configuration of a catalyst can be used in any configurations, such as the shape of powder, a grain, and BERETTO. What is necessary is to prepare a reaction vessel and just to carry out suitable amount addition at this reaction vessel, in using a powder-like thing. Moreover, a column etc. is filled up with the thing of granular or a pellet type, it can let it flow continuously, it can process the treated water of the UV oxidation system 13, and is advantageous. However, a powder-like thing can also be used for consecutive processing by forming the fluid bed.

[0022] Decomposition removal of the oxidizing substance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and others generated in the UV oxidation system 13 with this catalyst type oxidizing substance cracking unit 14, without producing the problem of the elution of TOC is efficiently carried out by the catalyst. And by decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, although water is generated, there is no making oxygen generate like an anion exchange resin or activated carbon, and it hardly causes an increment in DO.

[0023] Subsequently to a deaerator 15, it lets the treated water of an oxidizing substance 14 flow. A film type deaerator which is indicated by vacuum deairing equipment and a nitrogen deaerator which are used for the conventional primary-pure-water system 2, and JP,9-29251,A as a deaerator 15 can be used.

[0024] What exhaust a sink and another side side for water with a vacuum pump to one degassing film side, and make the film penetrate, and dissolved oxygen is made to shift to a vacuum side, and was removed as a film type deaerator is used. In addition, since some moisture penetrates the degassing film and comes out to the vacuum side of this film, it is desirable to remove a sink and moisture for gas, such as nitrogen, and to prevent the fall of membraneous ability to this vacuum side. Regularity is sufficient as N2 flow rate, and it may be fluctuated.

[0025] Although gas, such as oxygen, nitrogen, and a steam, passes the degassing film, water has a silicone rubber system, a polytetrafluoroethylene system, a polyolefine system, a polyurethane system, etc. that what is necessary is just the film which is not penetrated. Various kinds of commercial things can be used as this degassing film.

[0026] As for the amount of vacuum side streams of the gas of 40 ~ 70Torr and N2 grade, it is [ the degree of vacuum of this film type deaerator ] desirable to carry out to 5 ~ 25% of a water flow rate. In addition, although this service condition can be set as arbitration by membraneous ability, its usually above range is desirable. If a degree of vacuum is too low, degassing effectiveness will fall, if too conversely large, through the film, water will also appear in a transparency side and effectiveness will worsen. If there are too few N2 flow rates, moisture removal will not be enough, degassing effectiveness will fall, if too large, a degree of vacuum will not go up but degassing effectiveness will fall.

[0027] Underwater DO and underwater CO2 are efficiently removed by this deaerator 15.

[0028] Subsequently to the mixed bed type ion exchange unit 16, it lets the treated water of a deaerator 15 flow. It is desirable to use the non-reproducing mold mixed bed type ion exchange equipment which carried out mixed filling of an anion exchange resin and the cation exchange resin as a mixed bed type ion exchange equipment 16 according to the ion load, by this mixed bed type ion exchange equipment 16, an underwater cation and an underwater anion are removed and the purity of water is raised.

[0029] Subsequently to particle demarcation membrane equipment 17, it lets the treated water of the mixed bed type ion exchange unit 16 flow. As particle demarcation membrane equipment 17, UF membrane separation device used for the usual ultrapure water equipments can be used, a particle underwater with this particle demarcation membrane equipment 17, for example, the outflow particle of the ion exchange resin from the mixed bed type ion exchange unit 16 etc., is removed, and, thereby, the ultrapure water of a high grade from which TOC, CO2, DO, H2O2, the ionicity matter, and a particle were removed by altitude is obtained.

[0030] It is an example of the ultrapure water equipments of this invention, the ultrapure water equipments of this invention consist of a pretreatment system, a primary-pure-water system, and a subsystem as well as conventional equipment, and in the subsystem of that configuration unit of a series of, the configuration of drawing 1 can combine various kinds of devices, as long as it has UV oxidation system, a catalyst type oxidizing substance cracking unit, a deaerator, a mixed bed type ion exchange unit, and particle demarcation membrane equipment in this order. For example, RO membrane separation device may be installed after a mixed bed type ion exchange unit. Moreover, after carrying out thermal decomposition processing of the raw water under with a pH of 4.5 or less acidity and oxidizer existence and decomposing the urea and other TOC components in raw water, the equipment which carries out deionization processing is also incorporable. UV oxidation system, a mixed bed type ion exchange unit, a deaerator, etc. may be installed in multistage. Moreover, also about the pretreatment system 1 or the primary-pure-water system 2, it is not limited to what is shown in drawing 3 at all, and the combination of other various equipments can be adopted.

[0031]

[Example] The example of a comparison and an example are given to below, and this invention is more concretely explained to it.

[0032] Ultrapure water was manufactured with the equipment of drawing 1 by using example 1 tap water (Nogi-cho water) as raw water.

[0033] First, the sequential water flow of the raw water was carried out at an activated carbon filter, UF membrane separation device, the two-step RO membrane separation device, the film type deaerator, and the mixed bed type ion exchange unit, primary pure water was obtained, it let water flow to the subsystem 3 which shows this primary pure water to drawing 1 by the flow rate of 3/hr 6m, and ultrapure water was manufactured. The specification of each equipment used for the subsystem 3 is as follows.

UV oxidation system (low voltage UV oxidation system by Japanese photograph Saisensu-Sha (near the wavelength of 185nm, 0.32 kW-hr/m3))

Catalyst type oxidizing substance cracking unit (palladium catalyst packed column which made diacid titanium support)

Deaerator (film type deaerator filled up with Liqui-Cel by Hoechst A.G.)

Mixed bed type ion exchange unit (non-reproducing mold mixed bed type ion exchange unit)

Particle demarcation membrane equipment (UF membrane separation device by Kurita Water Industries, Ltd. "KU-1510")

[0034] In addition, the water flow SV of a catalyst type oxidizing substance cracking unit set to 800hr-1, and the degree of vacuum of a film deaerator made 50Torr(s) and N2 flow rate 0.9Nm3/hr. Moreover, the water flow SV of a mixed bed type ion exchange unit was set to 80hr-1.

[0035] In this processing, the water quality of the inlet-port water of UV oxidation system and outlet water, and the obtained ultrapure water (outlet water of UF membrane separation device) was as being shown in Table 1.

[0036] As example of comparison 1 example 1 is shown in drawing 2, after forming the anion exchange tower 19 instead of the catalyst type oxidizing substance cracking unit 14 and letting the outlet water of the UV oxidation system 13 flow by SV50hr-1 to an anion exchange tower 19, when it processed similarly except having carried out

sequential water flow to a deaerator 15, the mixed bed type ion exchange unit 16, and particle demarcation membrane equipment 17, the water quality of the obtained ultrapure water was as being shown in Table 1.

[0037]

[Table 1]

	UV酸化装置		超純水の水質	
	入口水	出口水	実施例1	比較例1
TOC ( $\mu\text{g/L}$ )	4.2	1.2	0.28	0.83
DO ( $\mu\text{g/L}$ )	1.8	1.2	0.5	0.9
$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.0	38	2.5	2.4

[0038] The following thing is clearer than Table 1.

[0039] That is, although  $\text{H}_2\text{O}_2$  and DO can be reduced in the example 1 of a comparison since it lets the treated water of the UV oxidation system 13 flow to an anion exchange tower 19, decomposition removal of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is carried out and degassing processing is subsequently carried out with a deaerator 15, TOC of the ultrapure water obtained for TOC eluted from resin at the reaction of the oxidizing substance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  grade and an anion exchange resin cannot be reduced enough.

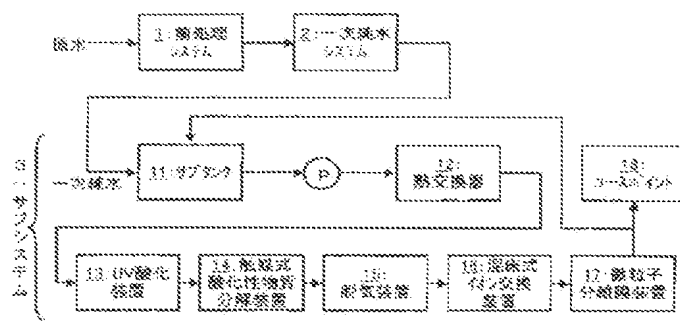
[0040] On the other hand, in the example 1, since the catalyst type oxidizing substance cracking unit 14 removes the oxidizing substance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  grade and there is no problem of the elution of TOC in removal of this oxidizing substance, each of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and DOs and TOC can obtain the ultrapure water reduced by even super-low concentration. Especially, TOC is remarkably reduced compared with the example 1 of a comparison, and with the catalyst type oxidizing substance cracking unit, since there is almost no generation of oxygen, DO is also further reduced compared with the example 1 of a comparison.

[0041]

[Effect of the Invention] According to the ultrapure water equipments of this invention, high grade ultrapure water with it can be manufactured as explained in full detail above. [ the remarkable oxidizing substance concentration of DO TOC, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  grade and ] [ low ]

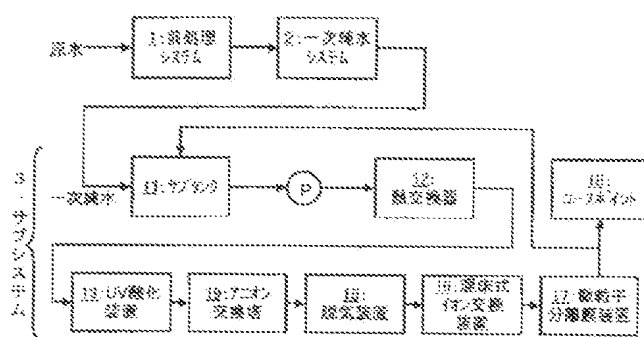
[Translation done]

## Drawing selection drawing 1



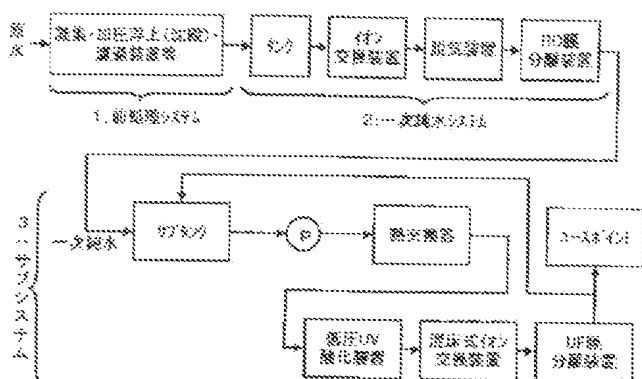
[Translation done.]

Drawing selection drawing 2



[Translation done.]

## Drawing selection drawing 3



[Translation done.]